

Rec'd T/PTO 11 MAY 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



534611

(43) Date de la publication internationale
10 juin 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/048270 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C01F 7/42,
C30B 11/12, 11/00

DI COSTANZO, Thomas [FR/FR]; 24, rue Laënnec,
F-35000 Rennes (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/050126

(74) Mandataire : LEHU, Jean; c/o Brevatome, 3, rue du Doc-
teur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international :
20 novembre 2003 (20.11.2003)

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/14579 21 novembre 2002 (21.11.2002) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris
Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BEAUVY,
Michel [FR/FR]; Chemin des Gardis, F-13490 Jouques
(FR). VIGNES, Jean-Louis [FR/FR]; Bât. B2, 4, rue
Cosarde, F-94240 Hay les Roses (FR). MICHEL,
Daniel [FR/FR]; 202, rue du Château des Rentiers,
F-75013 Paris (FR). MAZEROLLES, Léo [FR/FR];
Résidence Parc de Savigny, 15, rue Camille Claudel,
F-91600 Savigny sur Orge (FR). FRAPPART, Claude
[FR/FR]; 3, rue de Wattignies, F-75012 Paris (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING MONOLITHIC HYDRATED ALUMINAS AND COMPOSITE MATERIALS

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'ALUMINES HYDRATEES MONOLITHIQUES ET DE MATERIAUX COMPO-
SITES

(57) Abstract: The invention concerns a method for making a monolithic hydrated alumina by oxidation of aluminium or aluminium alloy in the presence of a mercury amalgam comprising at least one noble metal, such as silver. Said hydrated alumina is used, inter alia, as base product in methods for preparing amorphous or crystallized aluminas, aluminates, which in turn are used as base products in methods for preparing composite materials based on oxides, metals, carbon-containing and/or polymer products. The products obtained by said methods are useful in many fields such as catalysis, thermal insulation or soundproofing, waste storage, preparation of targets for transmutation of radioelements.

(57) Abrégé : La présente invention a pour but un procédé de préparation d'une alumine hydratée monolithique par oxydation d'aluminium ou alliage d'aluminium en présence d'un amalgame de mercure comprenant au moins un métal noble, tel que l'argent. Cette alumine hydratée sert, entre autres, de produit de base dans des procédés de préparation d'alumines amorphes ou cristallisées, d'aluminates, eux-mêmes servant de produits de base pour des procédés de préparation de matériaux composites à base d'oxydes, de métaux, de produits carbonés et/ou de polymères. Application desdits produits obtenus par lesdits procédés à de multiples domaines tels que la catalyse, l'isolation thermique et phonique, le magnétisme, le stockage de déchets, l'élaboration de cibles de transmutation de radioéléments.

WO 2004/048270 A1

BEST AVAILABLE COPY

**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'ALUMINES HYDRATÉES
MONOLITHIQUES, D'ALUMINES AMORPHES OU CRISTALLISÉES,
D'ALUMINATES ET DE MATÉRIAUX COMPOSITES PAR OXYDATION
D'ALUMINIUM MÉTALLIQUE OU D'ALLIAGE D'ALUMINIUM**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé de préparation d'une alumine hydratée ultraporeuse, se présentant sous forme de monolithes, ladite alumine servant, en autres, de produit de base pour la
10 préparation d'alumines anhydres amorphes ou cristallisées, d'aluminates et de matériaux composites monolithiques.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

15 Le domaine général de l'invention est donc celui de la préparation des alumines.

De nombreuses méthodes de préparation d'alumines par oxydation de l'aluminium à l'air existent dans l'art antérieur.

20 Ainsi, dès 1908, H. Wislicenus dans la référence [1] : Kolloid-Z, 2, 1908, 11 décrit l'utilisation de mercure pur déposé sur une pièce en aluminium ou alliage d'aluminium, afin d'obtenir de l'alumine sous forme de filaments ou de poudres. En
25 revanche, cette méthode ne permet pas d'obtenir de l'alumine sous forme monolithique, c'est-à-dire sous forme de blocs poreux.

Plus récemment, dans la référence [2] : J. Markel et al dans J. of non Crystalline Solids, 180
30 (1994), 32 ont décrit un procédé de fabrication de

monolithes d'alumine hydratée, comprenant une étape de dépôt de mercure sur une surface en aluminium, ledit mercure étant obtenu par réduction d'ions mercuriques, dans une solution d'acide nitrique. Cette solution permet dans un premier temps de dissoudre la couche de passivation présente sur la surface d'aluminium et ensuite de former un amalgame avec le mercure. Cet amalgame protège la pièce d'aluminium du phénomène de passivation de l'aluminium par l'oxygène et catalyse la réaction de formation d'alumine, par réaction des ions aluminium à l'air libre.

Toutefois, la méthode exposée ci-dessus permet tout au plus d'obtenir une croissance monolithique d'alumine de quelques millimètres, à condition d'effectuer, en plus, une évacuation énergétique de la chaleur dégagée par la réaction.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Le but de la présente invention est donc de proposer un procédé de préparation d'une alumine hydratée monolithique, ledit procédé permettant d'assurer une croissance efficace de l'alumine à partir d'une pièce en aluminium ou en un alliage d'aluminium.

D'autres buts de la présente invention sont également de proposer des procédés de préparation d'alumines anhydres amorphes ou cristallisées, d'aluminates et de matériaux composites monolithiques à partir d'alumines hydratées préparées selon l'invention.

Pour ce faire, l'invention a trait à un procédé de préparation d'une alumine hydratée

monolithique, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

a) décapage d'une surface d'une pièce en aluminium ou en un alliage d'aluminium ;

5 b) recouvrement de ladite surface par un amalgame de mercure comprenant au moins un métal noble ; et

c) exposition de ladite surface recouverte obtenue en b) à une atmosphère oxydante humide.

10 Selon l'invention, on précise que, dans ce qui précède et ce qui suit, par surface, on entend 'au moins une partie' de ladite pièce.

15 On note que, selon l'invention, l'étape de décapage est destinée à éliminer la couche passive d'oxydation présente éventuellement sur la surface de la pièce en aluminium ou alliage d'aluminium et peut être mise en œuvre, par exemple, par nettoyage de la

20 surface à l'aide d'un solvant, afin d'éliminer les matières organiques éventuellement déposées sur ladite surface, ce nettoyage pouvant être suivi d'un décapage mécanique de la couche d'alumine (dite couche passive d'oxydation), par exemple, par abrasion d'eau.

25 Le procédé permet avantageusement d'obtenir un monolithe d'alumine hydratée ultraporeux, pouvant présenter, selon les conditions expérimentales, une masse volumique de 0,01 à 0,05 g.cm⁻³.

30 Il est également possible avec ce procédé, selon l'invention, de former des monolithes, dont la section et la forme correspondent à celles de la

surface de la pièce en aluminium ou en un alliage d'aluminium, qui sert de base pour le dépôt de l'amalgame et dont la hauteur dudit monolithe est contrôlée uniquement par la durée imposée à la croissance.

Selon le procédé de l'invention, on peut également assurer un contrôle de la croissance monolithique, en récupérant par exemple le produit formé lorsqu'il atteint une hauteur souhaitée ou en laissant se poursuivre la réaction jusqu'à consommation complète de l'aluminium ou de l'alliage d'aluminium constitutif de la pièce, ce qui n'était pas possible pour les réalisations de l'art antérieur. Ainsi, avec ledit procédé, l'on peut obtenir, dans le cas d'une oxydation complète de l'aluminium, une hauteur de monolithe pouvant atteindre, par exemple, près de 1000 fois l'épaisseur de la pièce d'aluminium de départ.

De plus, la structure spongieuse des alumines hydratées monolithiques obtenues par le procédé permet d'absorber des quantités importantes de fluides, et permet également d'effectuer des échanges physico-chimiques ou thermiques avec des phases gazeuses, par exemple, l'air ambiant.

On peut ainsi récupérer, au sein des monolithes hydratés des liquides anhydres tels que des huiles ou divers produits polluants ou pollués. Par échange avec des phases gazeuses, on peut, par exemple, fixer et ainsi éliminer de l'air ambiant des vapeurs acides ou basiques ou divers autres polluants.

De préférence, le procédé selon l'invention comporte, en outre, une étape de refroidissement de la surface de la pièce en aluminium ou en alliage

d'aluminium, ladite étape étant mise en œuvre simultanément à l'étape d'exposition c. En effet, pour assurer une croissance correcte du monolithe, il est préférable de limiter la température de l'aluminium ou alliage d'aluminium à des valeurs maximales de l'ordre de 40-50 °C, et de préférence, à des températures proches de la température ambiante. Or, les réactions d'hydratation et d'oxydation, se produisant au cours de l'étape d'exposition, sont fortement exothermiques et dégagent une chaleur importante, ce qui peut gêner le bon déroulement du procédé. Le refroidissement de la surface traitée par l'amalgame peut, ainsi, avantageusement être effectuée par l'intermédiaire d'un système d'évacuation de chaleur, par exemple par circulation d'un liquide réfrigérant, ledit système étant relié directement à la surface recouverte obtenue à l'étape b. Le refroidissement peut également s'effectuer par fixation de la surface en aluminium ou alliage d'aluminium à un bloc métallique refroidi par une circulation d'eau provenant d'un cryostat. Néanmoins, il est préférable de ne pas refroidir à une température trop basse, afin d'éviter une condensation de l'humidité de l'atmosphère oxydante humide.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le procédé peut comporter, en outre, afin d'améliorer la croissance monolithique, au moins une étape de régénération de la surface recouverte d'amalgame, ladite étape de régénération consistant à éliminer l'amalgame précédemment déposée puis à redéposer un amalgame tel que défini précédemment et exposer à nouveau la surface nouvellement recouverte à une atmosphère oxydante humide.

Par exemple, l'élimination de l'amalgame de la surface s'effectue par un traitement mécanique ou chimique tel qu'un lavage acide, qui va éliminer l'amalgame comprenant des impuretés présentes éventuellement sur ladite surface.

Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux, lorsque la surface de la pièce en aluminium ou alliage d'aluminium comporte des impuretés, telles que du fer, du cuivre ou du silicium, lesquelles impuretés qui peuvent contribuer à bloquer prématurément la croissance monolithique, lorsque la teneur de ces impuretés est supérieure à quelques centaines de parties par million dans l'aluminium ou alliage d'aluminium. Le traitement de régénération peut consister à éliminer les espèces impures présentes à l'interface entre la surface de base et l'amalgame par un traitement approprié, tel qu'un lavage acide. Un tel lavage va supprimer l'amalgame contaminé, qui ne permet plus d'assurer une croissance correcte de l'alumine. L'élimination doit être suivie d'un nouveau dépôt d'amalgame, pour redémarrer la croissance monolithique à partir de la surface réactivée.

De préférence, la surface en aluminium est une surface ayant une teneur en aluminium de 99,99 à 99,999% en masse.

Avantageusement, l'utilisation d'un aluminium d'une telle teneur, dans le cadre de ce procédé, assure une croissance monolithique sans ralentissement, du fait de la présence infime d'impuretés au niveau de ce matériau.

Selon l'invention, la surface en aluminium peut être une surface en alliage d'aluminium comprenant, par exemple, environ 1% de magnésium.

L'utilisation d'un tel alliage n'entrave
5 pas la croissance monolithique d'alumine, du fait que le magnésium, selon les conditions opératoires appliquées, s'oxyde sans gêner l'oxydation de l'aluminium.

L'amalgame de mercure, utilisé dans le
10 cadre de l'invention, est un amalgame de mercure comprenant au moins un métal noble.

Par métal noble, on entend, selon l'invention, un métal qui ne s'oxyde ni à l'air ni à l'eau et que les acides attaquent très difficilement.

15 Selon l'invention, le métal noble compris dans l'amalgame peut être choisi dans un groupe constitué par l'argent, l'or, le palladium, le platine, le rhodium, l'iridium, le ruthénium et les mélanges de ceux-ci.

20 De préférence, le métal noble, utilisé dans l'amalgame à base de mercure, est l'argent. L'utilisation d'un tel métal est particulièrement avantageuse, car il s'agit d'un métal noble peu onéreux, en particulier sous sa forme nitrate, qui
25 donne, de plus, d'excellents résultats, dans le cadre de ce procédé.

Selon l'invention, la teneur en argent de l'amalgame de mercure peut aller de 1 à 43% atomique d'argent, de préférence est sensiblement égale à 40%.

30 La teneur optimale en métal noble de l'amalgame pour obtenir une vitesse de croissance

monolithique et une densité du monolithe données peut être déterminée aisément par l'homme du métier.

Selon l'invention, l'étape de recouvrement de la surface en aluminium ou alliage d'aluminium par l'amalgame peut s'envisager selon plusieurs possibilités.

Selon une première possibilité, l'étape de recouvrement peut être réalisée par dépôt direct de l'amalgame sous forme liquide sur la surface à recouvrir. Cette variante nécessite une préparation préalable de l'amalgame avant dépôt. Cet amalgame est préparé, par exemple, par mélange de mercure liquide et d'une quantité déterminée de métal noble solide.

Selon une deuxième possibilité, l'étape de recouvrement peut être réalisée par dépôt d'un sel de mercure et d'au moins un sel de métal noble directement sur la surface, l'amalgame se formant directement sur ladite surface, par une réaction d'oxydoréduction. Généralement, les sels de mercure et du métal noble choisi se présentent sous forme de solutions de nitrate de mercure et du métal noble choisi. Par exemple, ces solutions ont une concentration en mercure de 0,05 à 0,1 mol/l et en métal noble, tel que l'argent, de 0,001 à 0,03 mol/L.

Selon cette deuxième possibilité, soit le dépôt s'effectue en deux étapes, par exemple, en trempant successivement la surface à recouvrir dans une solution de sel de mercure puis dans une solution de sel de métal noble ou soit en une seule étape, par exemple, en plongeant la surface à recouvrir dans une solution contenant les deux sels. Il est à noter que, selon ces deux alternatives, l'amalgame de mercure à

base de métal noble se forme directement sur la surface en aluminium ou alliage d'aluminium.

Selon un mode particulièrement avantageux de l'invention, l'atmosphère oxydante, dans laquelle se déroule la fabrication d'alumine hydratée, selon l'invention, est de l'air. Ainsi, la fabrication d'alumine peut s'effectuer, selon ce mode de réalisation, directement à l'air libre, sans qu'il faille recourir à une atmosphère oxydante aménagée.

De préférence, le taux d'humidité de l'atmosphère oxydante va de 20 à 99,99%. Un tel taux permet d'assurer une réaction d'hydratation correcte, dans la mesure où la vitesse de croissance du monolithe est sensiblement proportionnelle au taux d'humidité. Pour bénéficier d'un tel taux d'humidité, le degré d'hygrométrie habituel des climats tempérés peut être tout à fait satisfaisant. Toutefois, par temps très sec, la proximité d'un récipient d'eau ouvert peut fournir une humidité suffisante. Si l'on souhaite assurer des conditions de croissance contrôlées rigoureusement, il est possible de réguler le degré hygrométrique, par exemple, en utilisant une enceinte climatique ou tout dispositif similaire.

La température, à laquelle l'étape d'exposition c) peut être réalisée, peut être sensiblement la température ambiante. Il est entendu, toutefois, que cette température ne doit pas être, de préférence, trop basse, afin d'éviter la condensation de l'humidité atmosphérique.

L'on obtient ainsi à l'issue du procédé selon l'invention une alumine hydratée monolithique,

constituée d'une phase, dont la composition est voisine de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Cette alumine est ultra-légère, de masse volumique pouvant être comprise entre $1\cdot 10^{-2}$ et $5\cdot 10^{-2}\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et de porosité pouvant être supérieure à 99% et
5 de grande surface spécifique pouvant aller de 300 à plus de $400\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Du point de vue structural, l'alumine hydratée obtenue selon le procédé de l'invention, comporte un ensemble de fibres enchevêtrées
10 nanostructurées d'un diamètre moyen, par exemple, d'environ 5 nanomètres, de telle sorte à former un monolithe. Outre les interstices entre les fibres, qui forment une porosité de direction aléatoire, l'alumine peut comporter, selon l'invention, une autre porosité
15 formée par des canaux de quelques micromètres de diamètre moyen, lesdits canaux étant parallèles entre eux et orientés selon la direction de croissance du matériau.

20 La présente invention a également pour objet des procédés de fabrication d'alumines anhydres amorphes ou d'alumines anhydres cristallisées monolithiques à partir d'alumines hydratées obtenues selon le procédé décrit précédemment.

25 Ainsi, on peut préparer, à partir d'une alumine hydratée obtenue selon le procédé décrit précédemment, une alumine anhydre amorphe monolithique par chauffage de ladite alumine hydratée à une température adéquate, c'est-à-dire une température
30 permettant d'obtenir la déshydratation de l'alumine hydratée de départ.

On peut préparer également, selon l'invention, une alumine monolithique cristallisée sous forme d'alumine δ , γ , θ , κ , κ' ou α par chauffage de l'alumine hydratée précitée à une température adéquate.

5 On entend, dans ce cas, par température adéquate, une température permettant d'obtenir la phase cristalline en question. Cette température peut être déterminée aisément par l'homme du métier par des techniques, telles que l'analyse par diffraction des rayons X, la
10 température adéquate étant choisie lorsque les pics relatifs à la phase cristalline voulue apparaissent sur le diagramme par diffraction des rayons X.

Généralement, la température de chauffage pour obtenir des aluminés anhydres peut être, par
15 exemple, de 200 à environ 850°C pour une alumine amorphe, d'environ 850 à environ 1100°C pour une alumine γ , d'environ 1100°C à environ 1200 °C pour une alumine θ , supérieure à 1200°C pour une alumine α .

On peut obtenir ainsi une alumine
20 cristallisée sous sa forme γ dont la masse volumique peut aller de $10 \cdot 10^{-2}$ à $50 \cdot 10^{-2}$ g.cm⁻³, avec une porosité élevée de l'ordre de 90% et une surface spécifique pouvant aller de 100 à plus de 150 m²/g.

On peut obtenir ainsi une alumine
25 cristallisée sous sa forme α dont la masse volumique peut aller de $20 \cdot 10^{-2}$ à $200 \cdot 10^{-2}$ g.cm⁻³, avec une porosité allant de 10 à 80%.

Toutefois, la masse volumique et la porosité du monolithe, pour les diverses aluminés anhydres présentées ci-dessus, dépendent de la
30 température et du temps de chauffage, ces traitements

thermiques s'accompagnant d'une diminution des dimensions du monolithe, tout en conservant la forme du produit de départ. Ces paramètres peuvent être aisément fixés, par l'homme de l'art, en fonction des critères
5 recherchés.

Grâce à ces procédés, on obtient ainsi des alumines monolithiques poreuses amorphes ou cristallisées sous différentes formes allotropiques, lesdites alumines ayant une structure poreuse similaire
10 au produit de départ, dans la mesure où la structure poreuse de l'alumine hydratée de départ subsiste lors des traitements thermiques. Il est à noter également, qu'avec la température de chauffage, la taille des grains constitutifs de l'alumine augmente de même que
15 la densité, alors que la surface spécifique diminue. Ces alumines cristallisées ultraporeuses peuvent être imprégnées par une phase liquide ou gazeuse. On peut ainsi insérer en leur sein diverses espèces chimiques telles que des oxydes, des polymères, des produits
20 carbonés ou des métaux divisés, et les soumettre à un éventuel traitement thermique, pour former par exemple, des catalyseurs, des isolants thermiques ou phoniques, des matrices de confinements nucléaires ou de transmutation de radioéléments, des matériaux
25 réfractaires à propriétés spécifiques, de fenêtres transparentes au rayonnement infrarouge, des membranes de filtration.

Les procédés de préparation d'alumines de type γ ou θ , dites « alumines de transition », peuvent
30 comporter une étape supplémentaire précédant l'étape de chauffage, ladite étape supplémentaire étant destinée

à assurer une stabilisation desdites alumines cristallisées, notamment à des températures de 1200 à 1430°C, domaine de température où habituellement la phase α se forme. Cette stabilisation permet, en outre, de conserver à ces températures des fibres ou des particules de taille nanométrique.

Ainsi, le procédé de fabrication d'alumines cristallisées de type explicité ci-dessus, c'est-à-dire de type γ ou θ , peut comporter, en outre, avant l'étape de chauffage, une étape préliminaire d'exposition de l'alumine hydratée préparée selon le procédé de l'invention explicité ci-dessus à des vapeurs d'au moins un précurseur d'oxyde à une température sensiblement ambiante.

Par exemple, ces précurseurs d'oxydes peuvent être des précurseurs de silice, tels que le tétraéthoxysilane, le triméthyléthoxysilane. On peut obtenir ainsi pour ces alumines de transition, après chauffage, un taux de silice de 2 à 3% en masse, contribuant ainsi à stabiliser lesdites alumines.

Le procédé de fabrication d'alumines cristallisées δ , γ , θ , κ , κ' ou α peut comporter, en outre, avant l'étape de chauffage, une étape d'exposition de l'alumine hydratée à des vapeurs acides ou basiques à une température sensiblement ambiante. Par exemple, les vapeurs acides sont des vapeurs d'acide chlorhydrique.

Les vapeurs basiques peuvent être des vapeurs ammoniaquées.

Le traitement par des vapeurs acides ou basiques se traduit par l'apparition de chlorure d'aluminium hydraté avec l'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde d'aluminium avec l'ammoniac. Ces
5 traitements contribuent à modifier les températures d'apparition de diverses phases d'alumine. Par exemple, après traitement acide, les variétés d'alumines de transition κ et κ' apparaissent entre 800 et 980°C et la phase α se forme dès 1000°C. Par exemple, après
10 traitement ammoniacal, la variété δ est obtenue entre 800 et 1000°C, la variété θ à environ 1000°C. Après chauffage des monolithes traités par l'ammoniac, à des températures de 300 à 800°C, la surface spécifique augmente fortement pour atteindre des valeurs de
15 400 m².g⁻¹ avec une surface microporeuse de plus de 100 m².g⁻¹. Cette microporosité importante est intéressante, notamment pour des applications en catalyse.

20 La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un aluminat monolithique, préparé à partir d'alumines hydratées, d'alumines anhydres amorphes et/ou anhydres cristallisées obtenues selon l'un des procédés
25 explicités ci-dessus.

On précise que, selon l'invention, on entend par aluminat un oxyde comportant, dans son réseau cristallin, en plus de l'oxygène au moins deux éléments métalliques dont l'aluminium.

30 Ce procédé comporte successivement :

d) une étape d'imprégnation d'une alumine avec au moins un composé comprenant un ou plusieurs éléments métalliques à introduire dans l'alumine, pour former l'aluminate, ladite alumine étant préparée par un des procédés précédemment décrits ; et

e) une étape de décomposition par chauffage du composé introduit en d) suivie d'une étape de formation de l'aluminate par chauffage.

Le composé choisi peut être, par exemple, le tétraéthoxysilane, pour former des aluminosilicates tels que la mullite (par exemple de formule $2\text{SiO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3$). Le composé choisi peut être des sels d'éléments métalliques pour former, par exemple, des spinelles, tels que ceux répondant à la formule MgAl_2O_4 ou pour former des grenats, tels que ceux répondant à la formule $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Selon l'invention, le sel d'élément métallique peut être choisi dans un groupe constitué par les nitrates ou chlorures de magnésium, de titane, de fer, de cobalt, de cuivre, de nickel, d'yttrium, d'actinides, de lanthanides, et les mélanges de ceux-ci.

Les températures adéquates nécessaires d'une part à la décomposition des composés comprenant le ou les éléments métalliques à introduire dans l'alumine et d'autre part à l'introduction du ou desdits éléments métalliques dans le réseau de l'alumine, afin de former l'aluminate peuvent être déterminées aisément par l'homme du métier par diffraction des rayons X, comme cela a déjà été explicité ci-dessus.

Par exemple, l'étape de décomposition du composé comprenant le ou les éléments métalliques à introduire dans l'alumine pour former l'aluminate, s'effectue à l'air à une température sensiblement égale à 500°C et l'étape de formation de l'aluminate consistant en une introduction dans le réseau de l'alumine des éléments métalliques libérés par la décomposition dudit composé, peut s'effectues à l'air, par exemple, par chauffage à une température allant de 700 à 1400°C.

De tels aluminates trouvent leurs applications dans de nombreux domaines, tels que l'isolation thermique ou phonique, la catalyse, le stockage de déchets nucléaires ou l'élaboration de cibles de transmutation de radioéléments, les matériaux réfractaires à propriétés spécifiques, les fenêtres transparentes au rayonnement infrarouge, les membranes.

La présente invention a également pour objet la préparation de matériaux composites à base d'alumines amorphes et/ou cristallisées et/ou d'aluminates, préparés selon les procédés explicités ci-dessus.

Ainsi, selon l'invention, le procédé de préparation d'un matériau composite comprenant une alumine et/ou un aluminate tel que préparé précédemment et au moins un autre composé et/ou élément comprend successivement les étapes suivantes :

f) une étape d'imprégnation de l'alumine et/ou de l'aluminate avec au moins un précurseur du ou des autres composés et/ou élément(s) ;

g) une étape de formation dudit ou desdits composé(s) et/ou élément(s), le ou les composé(s) et/ou élément(s) formant à l'issue de cette étape avec l'alumine et/ou l'aluminate le matériau composite.

5 L'autre composé pouvant former un matériau composite avec une alumine et/ou un aluminate obtenus selon un procédé de l'invention, peut être choisi dans un groupe constitué par les céramiques, les métaux, les polymères et les mélanges de ceux-ci.

10 Un élément pouvant former un matériau composite avec une alumine et/ou un aluminate obtenus selon un procédé de l'invention peut être du carbone élémentaire, ledit carbone élémentaire pouvant être choisi dans un groupe constitué par le graphite, le
15 carbone pyrolytique, le carbone vitreux et les mélanges de ceux-ci.

A titre d'exemples, le précurseur de composé, lorsque l'autre composé est une céramique,
20 peut être un sel d'élément métallique choisi dans un groupe constitué par le métatungstate de sodium, d'ammonium, l'oxychlorure de zirconium, le nitrate de calcium, d'yttrium, d'actinides, de lanthanides, de magnésium, de cuivre, de fer, de cobalt, de nickel,
25 l'oxalate de diammonium titanyle, le chlorure de titane, de baryum et les mélanges de ceux-ci.

Généralement l'étape de formation de la céramique correspondante à ces sels, peut être réalisée, à l'air, par chauffage desdits précurseurs à
30 une température de 400°C à 800°C. Ce chauffage sert, d'une part, à décomposer les sels, libérant ainsi des éléments métalliques et d'autre part à oxyder lesdits

éléments métalliques. Par exemple, lorsque le sel est l'oxychlorure de zirconium, l'étape de chauffage permet d'obtenir une céramique de type zircone ZrO_2 . Cette céramique forme ainsi avec l'alumine et/ou l'aluminate un matériau composite.

De tels matériaux composites peuvent trouver leur application dans de nombreux domaines, tels que l'isolation thermique ou phonique, la catalyse, le stockage des déchets nucléaires ou l'élaboration de cibles de transmutation de radioéléments, les matériaux réfractaires à propriétés spécifiques, les fenêtres transparentes au rayonnement infrarouge, les membranes.

A titre d'exemples, le précurseur de composé, lorsque l'autre composé est un métal, peut être un sel d'élément métallique choisi dans un groupe constitué par les nitrates de fer, de cobalt, de cuivre, de nickel, de plomb, d'étain, de zinc, de tungstène, de molybdène, le métatungstate de sodium, d'ammonium, les sels de métaux nobles (argent, or, palladium, platine, rhodium, iridium, ruthénium) et les mélanges de ceux-ci.

L'étape de formation du métal, entrant dans la composition du matériau composite, comprend une étape de décomposition du ou des sels d'élément métallique s'effectuant à l'air à une température sensiblement égale à $500^{\circ}C$ moyennant quoi on obtient à l'issue de cette étape l'oxyde métallique correspondant à l'élément métallique ou à une température de 800 à $1200^{\circ}C$, suivi d'une étape de réduction par chauffage dudit oxyde métallique pour obtenir le métal.

Lorsque l'étape de décomposition est effectuée dans une gamme de température de 800 à 1200°C, l'on peut former un aluminat pur, par réaction
5 entre l'alumine et l'oxyde métallique formé, notamment de structure spinelle ou un mélange d'oxydes métallique et d'aluminat ou d'alumine et d'aluminat en fonction des rapports molaires alumine/oxydes insérés.

L'étape de réduction, destinée à assurer la
10 réduction de l'oxyde métallique provenant du sel ou de l'aluminat éventuellement formé, peut s'envisager par action d'un réducteur choisi dans un groupe constitué par l'hydrogène ou le monoxyde de carbone, à une température adéquate allant, de préférence, de 500 à
15 1200°C.

L'avantage procuré par un tel procédé est qu'on accède à des matériaux composites notamment par traitement à des températures moins élevées que celles habituellement requises pour réaliser la réaction à
20 l'état solide avec des poudres classiques. En effet, notamment en raison des dimensions nanométriques des grains constitutifs des aluminés préparées selon l'invention, ces dernières présentent une réactivité extrêmement élevée.

25 De tels matériaux composites peuvent trouver leur application dans de nombreux domaines, tels que la catalyse, le magnétisme, notamment pour des applications hautes fréquences et plus généralement, toute propriété induite par la dispersion de fines
30 particules métalliques sur un matériau solide stable chimiquement ou thermiquement.

En ce qui concerne les matériaux composites selon l'invention avec des polymères, le précurseur de polymère peut être un monomère ou un mélange de monomères, l'étape de formation du polymère étant une
5 étape classique de polymérisation.

A titre d'exemples, on peut citer comme monomère un monomère choisi dans un groupe constitué par le styrène, l'aniline, l'isoprène, l'éthylène, le chlorure de vinyle, le butadiène et les mélanges de
10 ceux-ci.

En ce qui concerne les matériaux composites selon l'invention avec du carbone élémentaire, le précurseur dudit carbone peut être un hydrocarbure, l'étape de formation de carbone élémentaire consistant
15 en un craquage thermique.

On précise que, selon l'invention, par carbone élémentaire, on entend du carbone pouvant être sous la forme de graphite, de carbone pyrolytique, de carbone amorphe, de carbone vitreux et des mélanges de
20 ceux-ci.

De tels matériaux peuvent trouver leur application dans de nombreux domaines tels que le renforcement et la stabilisation des matières
25 plastiques, l'isolation thermique ou phonique, la catalyse, les applications des nanotubes ou fibres tels que ceux de carbone.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre
30 illustratif et non limitatif.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**EXEMPLE 1.**

5 Cet exemple illustre la préparation d'une
alumine monolithique hydratée.

Le matériau de départ est une plaque
d'aluminium pur à 99,99% de 1 mm d'épaisseur.

10 Dans un premier temps, la surface
métallique est préparée par nettoyage avec un solvant
(acétone, alcool) ou une lessive, afin d'éliminer les
matières organiques et par décapage mécanique par
abrasion sous courant d'eau de la couche de passivation
d'alumine. La surface est ensuite rincée à l'eau
15 permutée et maintenue recouverte par une pellicule
d'eau.

Dans un deuxième temps, la surface ainsi
préparée est recouverte par un amalgame de mercure
liquide contenant 40% atomique d'argent en frottant la
surface par l'amalgame liquide préalablement préparé.

20 Enfin, la surface recouverte est fixée sur
un bloc métallique refroidi par une circulation d'eau à
15°C provenant d'un cryostat. La surface est exposée à
l'air atmosphérique avec un taux d'humidité de 50% à la
température ambiante de 20°C. La réaction d'oxydation
25 démarre immédiatement par l'apparition instantanée
d'une couche translucide visible à l'œil après quelques
secondes. Cette couche continue ensuite de croître sous
forme d'un monolithe perpendiculairement à la plaque
d'aluminium à une vitesse de 5 mm à l'heure. Après
30 quatre jours de croissance, on obtient un monolithe de
près d'un mètre. Il répond à la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

EXEMPLE 2.

Cet exemple illustre également la
préparation d'une alumine monolithique hydratée, selon
un autre mode de réalisation.

Le matériau de départ est une plaque
d'aluminium pur à 99,99% de 1 mm d'épaisseur.

Dans un premier temps, la surface
métallique est nettoyée à l'aide d'un solvant comme
dans l'exemple 1, afin d'éliminer les matières
organiques puis plongée dans une solution acide ou
basique, telle qu'une solution de soude ou d'acide
chlorhydrique, pendant quelques minutes pour éliminer
la couche d'alumine passivante puis est rincée à l'eau
permutée ou distillée sans séchage ultérieur.

Dans un deuxième temps, la surface
d'aluminium est trempée successivement pendant quelques
minutes dans une solution de sel de mercure, plus
précisément une solution de nitrate de mercure ayant
une concentration comprise entre 0,05 et 0,1 mol/L puis
dans une solution de sel d'argent, plus précisément de
nitrate d'argent de concentration comprise entre 0,001
et 0,03 mol/L.

L'étape d'exposition est réalisée dans les
mêmes conditions que dans l'exemple 1.

On obtient à l'issue de cet exemple une
alumine monolithique hydratée de formule globale
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

EXEMPLE 3.

Cet exemple illustre la préparation d'une alumine monolithique hydratée, selon un autre mode de réalisation.

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 2, sauf que l'étape de recouvrement par l'amalgame de mercure liquide se déroule en une seule étape, par trempage de la surface à traiter dans une solution contenant les deux sels.

On obtient à l'issue de cet exemple une alumine monolithique hydratée de formule globale $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

EXEMPLE 4.

Cet exemple illustre la préparation de monolithes nanométriques d'alumine amorphe anhydre.

Dans cet exemple, on utilise comme produit de départ l'alumine hydratée préparée selon l'exemple 1, 2 ou 3. On chauffe ladite alumine à une température de 200 à 870°C.

Exemple 5.

Cet exemple illustre la préparation de monolithes d'alumine γ .

Dans cet exemple, on utilise comme produit de départ l'alumine hydratée préparée selon l'exemple 1, 2, ou 3.

On chauffe ladite alumine à l'air à des températures comprises entre 870°C et 1100°C, pour obtenir une alumine monolithique cristallisée sous forme γ .

EXEMPLE 6.

5 Cet exemple illustre la préparation de monolithes d'alumine θ .

Dans cet exemple, on utilise comme on utilise comme produit de départ l'alumine hydratée préparée selon l'exemple 1, 2, 3.

10 On chauffe ladite alumine à l'air à des températures comprises entre 1100°C et 1200°C, pour obtenir une alumine monolithique cristallisée sous forme θ .

EXEMPLE 7.

15

Cet exemple illustre la préparation de monolithes d'alumine α .

Dans cet exemple, on utilise comme produit de départ l'alumine hydratée préparée selon l'exemple 1, 2 ou 3.

20 On chauffe ladite alumine à l'air à des températures supérieures à 1200 °C, pour obtenir une alumine monolithique cristallisée sous forme α .

EXEMPLE 8.

25

Cet exemple illustre la préparation de monolithes d'alumines γ ou θ stabilisées.

30 Dans cet exemple, on utilise comme produit de départ l'alumine hydratée préparée selon les exemples 1 ou 2 ou 3. On met ce produit en présence de vapeurs de triméthyléthoxysilane (TMES) dans un récipient clos ou à l'aide d'une circulation continue

des vapeurs de TMES. La durée de traitement, réalisé à une température proche de la température ambiante, est de 10 à 120 minutes.

5 Après élimination de l'excès de TMES par séchage à l'étuve à 100 °C, les alumines sont calcinées à des températures comprises entre 870°C et 1420°C.

10 Pour des chauffages de 870 à 1300°C, on obtient la phase γ . La phase θ est obtenue par des chauffages de 1300°C à 1420°C. Les alumines monolithiques θ ainsi obtenues peuvent subir, sans dommage, les conditions de préparation habituelles des catalyseurs et en particulier l'imprégnation par des solutions aqueuses en maintenant l'intégrité du monolithe. Ces monolithes contiennent de 3 à 10% en
15 masse de silice.

EXEMPLE 9.

20 Cet exemple illustre la préparation de monolithes d'aluminates par exemple de mullite.

25 Dans cet exemple, on utilise comme matériau de départ l'alumine hydratée préparée selon l'exemple 1,2 ou 3. On met ce produit en présence de vapeurs de tétraéthoxysilane (TEOS) dans un récipient clos ou à l'aide d'une circulation continue de vapeurs de TEOS. La durée de traitement, réalisé à une température proche de la température ambiante est comprise entre 1 et 6 jours.

30 Après élimination de l'excès de TOES par séchage à l'étuve de 100°C, les monolithes sont

calcinés à des températures comprises entre 980 et 1400°C, pour obtenir l'aluminate adéquat.

EXEMPLE 10.

5

Cet exemple illustre la préparation de monolithes d'aluminates, par exemple, d'aluminate de magnésium de structure spinelle.

10 Dans cet exemple, on utilise comme matériau de départ une alumine préparée selon l'exemple 6, 7 ou 8. Le matériau de départ est imprégné par une solution aqueuse de nitrate de magnésium par immersion dudit matériau dans ladite solution ou par infiltration de ladite solution dans ledit matériau. Le contrôle de la
15 concentration de la solution de sel et du nombre d'imprégnations permet d'obtenir la stoechiométrie souhaitée pour obtenir le composé MgAl_2O_4 .

L'alumine ainsi imprégnée est ensuite chauffée à une température de 700 à 1000°C afin de
20 décomposer le sel métallique et de former, par insertion des éléments Mg dans le réseau de l'alumine, le composé de structure spinelle.

EXEMPLE 11.

25

Cet exemple illustre la préparation de monolithes d'un matériau composite alumine ou aluminate avec un composé céramique, comme par exemple de l'oxyde de zirconium stabilisé avec de l'yttrium.

30 Dans cet exemple, on utilise comme produit de départ une alumine ou un aluminate préparé selon l'exemple 6, 7, 8, 9 ou 10. Le matériau de départ est

imprégné par une solution aqueuse d'oxychlorure de zirconium et de chlorure d'yttrium par immersion dudit matériau dans ladite solution ou par infiltration de ladite solution dans ledit matériau. Le contrôle de la concentration de la solution de sels et du nombre d'imprégnations permet d'obtenir la composition souhaitée en oxyde. Celle-ci peut varier de moins de 1% à plus de 80% en masse.

L'alumine ou aluminate ainsi imprégné(e) est ensuite chauffé(e) à une température comprise entre 700 et 1300°C afin de décomposer le sel métallique et de former la zircone stabilisée.

15

EXEMPLE 12.

Cet exemple illustre la préparation d'un matériau composite d'alumine ou d'aluminate (contenant éventuellement un autre oxyde) avec un métal par exemple le nickel.

Dans cet exemple, on utilise comme matériau de base une alumine ou un aluminate préparé selon l'exemple 6, 7, 8, 9, 10.

L'alumine ou aluminate est imprégné(e) par une solution de nitrate de nickel par immersion de ladite alumine ou aluminate (contenant éventuellement un autre oxyde dans ladite solution ou par infiltration de ladite solution au sein de l'alumine ou de l'aluminate ou du composite avec un autre oxyde.

Le contrôle de la concentration de la solution de sel et du nombre d'imprégnation permet d'obtenir la stoechiométrie souhaitée. Celle-ci peut varier de moins de 1% à plus de 80% en masse de métal contenu dans le composite.

L'alumine ainsi imprégnée est ensuite chauffée à une température de 400 à 500°C afin de décomposer le sel métallique, puis subit une réduction sous H₂ ou CO à une température de 500 à 800°C.

10

EXEMPLE 13.

Cet exemple illustre la préparation d'un matériau composite d'alumine ou d'aluminate (contenant éventuellement un autre oxyde et/ou un métal) avec un polymère, tel que le polystyrène.

Dans cet exemple, on utilise comme matériau de base une alumine ou un aluminate selon l'exemple 6, 7, 8, 9, 10. Le matériau de base est imprégné par du styrène liquide. Celui-ci a été préparé par lavage par une solution d'hydroxyde de sodium, rinçage, séchage puis ajout de peroxyde de benzoyle. La polymérisation du matériau est effectuée dans une étuve à 80°C pendant plus de 24 heures.

25

EXEMPLE 14.

Cet exemple illustre la préparation d'un matériau composite d'alumine ou d'aluminate (contenant éventuellement un autre oxyde et/ou un métal) avec un produit carboné, par exemple des nanotubes de carbone.

30

Dans cet exemple, on utilise comme matériau de base une alumine ou un aluminat ou un composite préparé selon les exemples 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12. Le matériau de base est traité par un gaz tel que
5 l'acétylène, l'éthylène, le propylène ou le méthane qui, par craquage par chauffage entre 500 et 1200°C donne des nanotubes de carbone.

Références bibliographiques

- [1] : Kolloid-Z, 2, 1908, 11
- [2] : J.Markel et al dans J.of non Crystalline Solids,
5 180 (1994), 32

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une alumine hydratée monolithique, ledit procédé comprenant
5 successivement les étapes suivantes :

a) décapage d'une surface d'une pièce en aluminium ou en un alliage d'aluminium ;

b) recouvrement de ladite surface par un amalgame de mercure comprenant au moins un métal
10 noble ; et

c) exposition de ladite surface recouverte obtenue en b) à une atmosphère oxydante humide.

2. Procédé de préparation selon la
15 revendication 1, comprenant, en outre, une étape de refroidissement de ladite surface, ladite étape étant mise en œuvre simultanément à l'étape d'exposition c).

3. Procédé de préparation selon la
20 revendication 2, dans lequel l'étape de refroidissement est réalisée par l'intermédiaire d'un système d'évacuation de chaleur relié directement à la surface obtenue en b).

4. Procédé de préparation selon l'une
25 quelconque des revendications 1 à 3, comprenant, en outre, au moins une étape de régénération de la surface recouverte d'amalgame, ladite étape de régénération consistant à éliminer l'amalgame précédemment déposée
30 puis à redéposer un amalgame tel que défini dans la revendication 1 et exposer à nouveau la surface

nouvellement recouverte à une atmosphère oxydante humide.

5. Procédé de préparation selon l'une
5 quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la surface en aluminium est une surface ayant une teneur en aluminium de 99,99 à 99,999% en masse.

6. Procédé de préparation selon l'une
10 quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le métal noble inclus dans l'amalgame est choisi dans un groupe constitué par l'argent, l'or, le palladium, le platine, le rhodium, l'iridium, le ruthénium et les mélanges de ceux-ci.

15

7. Procédé de préparation selon la revendication 6, dans lequel le métal noble est l'argent.

20

8. Procédé de préparation selon la revendication 7, dans lequel l'amalgame de mercure présente un teneur en argent allant de 1 à 43% atomique d'argent, de préférence égale à sensiblement 40%.

25

9. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape de recouvrement b) est réalisée par dépôt direct de l'amalgame sous forme liquide sur la surface à recouvrir.

30

10. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel

l'étape de recouvrement est réalisée par dépôt d'un sel de mercure et d'au moins un sel de métal noble directement sur la surface, l'amalgame se formant directement sur ladite surface.

5

11. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'atmosphère oxydante est de l'air.

10

12. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'atmosphère oxydante humide est telle qu'elle présente un taux d'humidité allant de 20% à 99,99%.

15

13. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel l'étape d'exposition c) s'effectue sensiblement à température ambiante.

20

14. Procédé de préparation d'une alumine anhydre amorphe monolithique, comportant une étape de chauffage à une température adéquate, de l'alumine hydratée préparée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

25

15. Procédé de préparation d'une alumine monolithique cristallisée sous forme δ , γ , θ , κ , κ' ou α comprenant une étape de chauffage à une température adéquate de l'alumine hydratée préparée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

30

16. Procédé de préparation selon la revendication 15, comportant, lorsque l'alumine est du type γ ou θ , avant l'étape de chauffage, une étape d'exposition de l'alumine hydratée préparée par un
5 procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, à des vapeurs d'au moins un précurseur d'oxyde à une température sensiblement ambiante.

17. Procédé de préparation selon la revendication 16, dans lequel le, au moins un, précurseur d'oxyde est un précurseur de silice.
10

18. Procédé de préparation selon la revendication 17, dans lequel le, au moins un, précurseur de silice est choisi dans un groupe
15 constitué par le tétraéthoxysilane, le triméthyléthoxysilane.

19. Procédé de préparation selon la revendication 15, comportant, en outre, lorsque l'alumine est du type δ , γ , θ , κ , κ' ou α , avant l'étape de chauffage, une étape d'exposition de l'alumine hydratée préparée par un procédé selon l'une
20 quelconques des revendications 1 à 13 à des vapeurs acides ou basiques à une température sensiblement
25 ambiante.

20. Procédé de préparation selon la revendication 19, dans lequel les vapeurs acides sont
30 des vapeurs d'acide chlorhydrique.

21. Procédé de préparation selon la revendication 19, dans lequel les vapeurs basiques sont des vapeurs ammoniacées.

5 22. Procédé de préparation d'un aluminate monolithique, comprenant successivement :

- d) une étape d'imprégnation d'une alumine avec au moins un composé comprenant un ou plusieurs éléments métalliques à introduire dans ladite alumine, pour former l'aluminate, ladite alumine étant préparée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 ; et
- 10 e) une étape de décomposition par chauffage dudit composé introduit en d) suivie d'une étape de formation de l'aluminate par chauffage.
- 15

23. Procédé de préparation selon la revendication 22, dans lequel le composé comprenant le ou les éléments métalliques à introduire est le tétraéthoxysilane.

20

24. Procédé de préparation selon la revendication 22, dans lequel le composé comprenant le ou les éléments métalliques à introduire est un sel d'élément métallique choisi dans un groupe constitué par les nitrates ou chlorures de magnésium, de titane, de fer, de cobalt, de cuivre, de nickel, d'yttrium, d'actinides, de lanthanides, et les mélanges de ceux-ci.

25

30

25. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, dans lequel

l'étape de décomposition du composé choisi s'effectue à l'air par chauffage à une température sensiblement égale à 500°C.

5 26. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, dans lequel l'étape de formation de l'aluminate s'effectue à l'air par chauffage à une température allant de 700 à 1400°C.

10 27. Procédé de préparation d'un matériau composite comprenant une alumine et/ou un aluminat, et au moins un autre composé et/ou élément, ladite alumine étant obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, ledit aluminat étant obtenu par
15 un procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 26, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

 f) une étape d'imprégnation de l'alumine et/ou de l'aluminat avec au moins un précurseur dudit
20 ou desdits autre(s) composé(s) et/ou élément(s);

 g) une étape de formation dudit ou desdits composé(s) et/ou élément(s), le ou les composé(s) et/ou élément(s) formant à l'issue de cette étape avec l'alumine et/ou l'aluminat le matériau composite.

25

 28. Procédé de préparation selon la revendication 27, dans lequel l'autre composé est choisi dans un groupe constitué par les céramiques, les métaux, les polymères et les mélanges de ceux-ci.

30

29. Procédé de préparation selon la revendication 27, dans lequel l'élément est du carbone élémentaire.

5 30. Procédé de préparation selon la revendication 29, dans lequel le carbone élémentaire est choisi dans un groupe constitué par le graphite, le carbone pyrolytique, le carbone vitreux et les mélanges de ceux-ci.

10 31. Procédé de préparation selon la revendication 28, dans lequel, lorsque l'autre composé est une céramique, le précurseur de ce composé est un sel d'élément métallique choisi dans un groupe
15 constitué par le métatungstate de sodium, d'ammonium, l'oxychlorure de zirconium, le nitrate de calcium, d'yttrium, d'actinides, de lanthanides, de magnésium, de cuivre, de fer, de cobalt, de nickel, l'oxalate de diammonium titanyle, le chlorure de titane, de baryum
20 et les mélanges de ceux-ci.

32. Procédé de préparation selon la revendication 28 ou 31, dans lequel l'étape de formation de la céramique s'effectue, à l'air, par
25 chauffage desdits précurseurs à une température de 400 à 800°C.

33. Procédé de préparation selon la revendication 28, dans lequel, lorsque l'autre composé
30 est un métal, le précurseur de ce composé est un sel d'élément métallique choisi dans un groupe constitué par les nitrates de fer, de cobalt, de cuivre, de

nickel, de plomb, d'étain, de zinc, de tungstène, de molybdène, le métatungstate de sodium, d'ammonium, les sels de métaux nobles (argent, or, palladium, platine, rhodium, iridium, ruthénium) et les mélanges de ceux-ci.

34. Procédé de préparation selon la revendication 33, dans lequel l'étape de formation du métal comprend une étape de décomposition du ou des sels d'élément métallique s'effectuant à l'air à une température sensiblement égale à 500°C ou à une température de 800 à 1200°C, moyennant quoi on obtient à l'issue de cette étape un oxyde métallique, suivi d'une étape de réduction par chauffage dudit oxyde métallique pour obtenir le métal.

35. Procédé de préparation selon la revendication 34, dans lequel l'étape de réduction s'effectue par action d'un réducteur choisi dans un groupe constitué par l'hydrogène, le monoxyde de carbone, à une température adéquate allant, de préférence, de 500 à 1200°C.

36. Procédé de préparation selon la revendication 28, dans lequel, lorsque l'autre composé est un polymère, le précurseur de ce composé est un monomère ou un mélange de monomères.

37. Procédé de préparation selon la revendication 36, dans lequel le monomère est choisi dans un groupe constitué par le styrène, l'aniline,

l'isoprène, l'éthylène, le chlorure de vinyle, le butadiène et les mélanges de ceux-ci.

38. Procédé de préparation selon les
5 revendications 36 ou 37, dans lequel l'étape de formation du polymère consiste en une étape de polymérisation.

39. Procédé de préparation selon la
10 revendication 29 ou 30, dans lequel, lorsque l'élément est du carbone élémentaire, le précurseur de cet élément est un hydrocarbure.

40. Procédé de préparation selon la
15 revendication 39, dans lequel l'étape de formation du carbone élémentaire consiste en un craquage thermique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/NL/2003/50126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01F7/42 C30B11/12 C30B11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01F C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>MARKEL E J ET AL: "Aerogel monoliths produced by direct oxidation of aluminum" JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, NORTH-HOLLAND PHYSICS PUBLISHING. AMSTERDAM, NL, vol. 180, no. 1, 1 December 1994 (1994-12-01), pages 32-39, XP004067837 ISSN: 0022-3093 cited in the application the whole document</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 2004

Date of mailing of the international search report

11/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cook, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/50126

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>RAM S ET AL: "Synthesis of mesoporous clusters of $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \alpha\text{H}_2\text{O}$ by a surface hydrolysis reaction of pure Al-metal with nascent-surface in water"</p> <p>MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 42, no. 1-2, January 2000 (2000-01), pages 52-60, XP004256318 ISSN: 0167-577X</p> <p>---</p>	
A	<p>NAKAGAWA ET AL: "Crystallisation of amorphous alumina prepared by hydration of Al-amalgam 120:168027j"</p> <p>CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, vol. 120, no. 14, 4 April 1994 (1994-04-04), page 235 XP000860419 ISSN: 0009-2258</p> <p>---</p>	
A	<p>RAM ET AL: "Thermal desorption process of water in amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \alpha\text{H}_2\text{O}$ fibres prepared by an electrochemical method."</p> <p>MATERIAL TRANSACTIONS JIM, vol. 39, no. 4, 1998, pages 485-491, XP008021365</p> <p>-----</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/TR 03/50126

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01F7/42 C30B11/12 C30B11/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01F C30B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>MARKEL E J ET AL: "Aerogel monoliths produced by direct oxidation of aluminum" JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, NORTH-HOLLAND PHYSICS PUBLISHING. AMSTERDAM, NL, vol. 180, no. 1, 1 décembre 1994 (1994-12-01), pages 32-39, XP004067837 ISSN: 0022-3093 cité dans la demande le document en entier</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/05/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cook, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

and nationale No

PCT/FR 03/50126

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-----------	--	-------------------------------

A	<p>RAM S ET AL: "Synthesis of mesoporous clusters of $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \alpha\text{H}_2\text{O}$ by a surface hydrolysis reaction of pure Al-metal with nascent-surface in water"</p> <p>MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 42, no. 1-2, janvier 2000 (2000-01), pages 52-60, XP004256318</p> <p>ISSN: 0167-577X</p>	
---	--	--

A	<p>NAKAGAWA ET AL: "Crystallisation of amorphous alumina prepared by hydration of Al-amalgam 120:168027j"</p> <p>CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, vol. 120, no. 14, 4 avril 1994 (1994-04-04), page 235</p> <p>XP000860419</p> <p>ISSN: 0009-2258</p>	
---	---	--

A	<p>RAM ET AL: "Thermal desorption process of water in amorphous $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \alpha\text{H}_2\text{O}$ fibres prepared by an electrochemical method."</p> <p>MATERIAL TRANSACTIONS JIM, vol. 39, no. 4, 1998, pages 485-491, XP008021365</p>	
---	---	--

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.